

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63187569 A

TITLE: NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

PUBN-DATE: August 3, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

FURUKAWA, SANEHIRO

SAITO, TOSHIHIKO

NOMA, TOSHIYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SANYO ELECTRIC CO LTD

N/A

APPL-NO: JP62019330

APPL-DATE: January 29, 1987

INT-CL (IPC): H01M004/50

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the charge-discharge cycle performance of a nonaqueous secondary battery by using a positive electrode using manganese dioxide having the crystal structure of spinel type, λ type, or these intermediate type as active material.

CONSTITUTION: In a nonaqueous secondary battery using lithium or lithium alloy as a negative active material, manganese dioxide having the crystal structure of spinel type, λ type, or these intermediate type is used as a positive active material. The collapse of the crystal structure of manganese dioxide attendant on the progress of chargedischarge cycles, which appears in γ , β , or α type manganese dioxide, can be prevented, and charge-discharge cycle performance is substantially improved. Manganese dioxide with γ , β , or α type crystal structure has one dimensional channel structure. On the other hand, manganese dioxide with spinel, γ , or these intermediate type crystal structure has three dimensional channel structure, and doping and undoping of lithium ion in charge and discharge are smoothly conducted. Therefore, the cycle performance of the battery is substantially increased.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-187569

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)8月3日

H 01 M 4/50

7239-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 非水系二次電池

⑯ 特 願 昭62-19330

⑰ 出 願 昭62(1987)1月29日

⑱ 発 明 者	古 川 修 弘	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑲ 発 明 者	齋 藤 俊 彦	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑳ 発 明 者	能 間 俊 之	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
㉑ 出 願 人	三洋電機株式会社	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	
㉒ 代 理 人	弁理士 西野 卓嗣	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

非水系二次電池

2. 特許請求の範囲

① リチウム或いはリチウム合金を活性物質とする負極と、スピネル型、入型或いはこれらの中間的な結晶構造を有する二酸化マンガンを活性物質とする正極とを備えた非水系二次電池。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

本発明はリチウム或いはリチウム合金を負極活性物質とする非水系二次電池に係り、特に正極の改良に関するものである。

(ロ) 従来の技術

この種二次電池の正極活性物質としては三酸化モリブデン、五酸化バナジウム、チタン或いはニオブの硫化物などが提案されているが、未だ実用化に至っていない。

一方、非水系一次電池の正極活性物質としては二酸化マンガン、フッ化炭素が代表的なものとして

知られており、且これらは既に実用化されている。

ここで、特に二酸化マンガンは保存性に優れ、資源的に豊富であり且安価であるという利点を有するものである。

そして非水系一次電池の正極活性物質として用いる二酸化マンガンの結晶構造としては、特公昭49-25571号公報に開示されているように250~350℃の温度で熱処理した γ - β 型或いは米国特許第4,133,856に開示されているように350~430℃の温度で熱処理した β 型が知られている。

上記せる背景に鑑みて、非水系二次電池の正極活性物質として二酸化マンガンを用いることが有益であると考えられるが、ここで二次電池特有の問題があることがわかった。即ち、二酸化マンガンの結晶構造に関して、 γ - β 型或いは β 型の二酸化マンガンは放電後の結晶構造の崩れが大きく可逆性に難があることである。

これに対して、層状構造を持つ δ 型二酸化マンガンや、 γ - β 型或いは β 型の二酸化マンガンよ

りも大きいチャンネルが存在する構造を持つ α 型二酸化マンガンをを用いる事により可逆性の向上が得られると考えられる。

しかし δ 型或いは α 型の二酸化マンガンは、その構造中にカリウムイオンまたはアンモニウムイオンを有しており充放電中にこれらのイオンが電解液中に溶出するため充放電特性が著しく劣化する。

(ハ) 発明が解決しようとする問題点

本発明は、二酸化マンガンを正極活物質とする非水系二次電池の充放電サイクル特性の改善を目的とする。

(ニ) 問題点を解決するための手段

本発明はスピネル型、入型或いはこれらの中間的な結晶構造を有する二酸化マンガンを活物質とする正極を用いる事を特徴とする非水系二次電池にある。

(ホ) 作用

スピネル型二酸化マンガンは LiMn_2O_4 の化学式で表わされ、主な製法としては炭酸リチウ

O_2 、 α 型 MnO_2 の結晶構造中に含まれる異種カチオンをリチウムイオンと置換した後、熱処理を施す等の方法がある。

ところで上記のスピネル型、入型或いはこれらの中間的な結晶構造を有する二酸化マンガンを非水系一次電池に用いた場合には、従来の γ - β 型二酸化マンガんに比べて大巾な改良は見られない。逆に含有リチウム量が増加するにつれて容量が減少しスピネル型二酸化マンガ(LiMn_2O_4)では容量が更に減少する。

しかし非水系二次電池の正極活物質に用いた場合には、 γ - β 型或いは β 型二酸化マンガんにみられた充放電サイクル進行に伴う結晶構造の崩壊が全く見られず、充放電サイクル特性が大きく改良される。この原因については γ - β 型或いは β 型二酸化マンガが一次元のチャンネル構造を持つのにに対し、スピネル型、入型或いはこれらの中間的な結晶構造を有する二酸化マンガは3次元のチャンネル構造を持つ事により充放電によるリチウムイオンのドーブ、脱ドーブがスムーズに行

なされる事に、 Mn_2O_3 或いは任意の二酸化マンガを $\text{Mn}:\text{Li}=2:1$ のモル比で混合し $800\sim 900^\circ\text{C}$ で加熱することによって得られる。入型二酸化マンガはスピネル型二酸化マンガに酸処理を施す事によってリチウムを脱ドーブして作られる事が報告されている(特公昭58-34414)。

入型二酸化マンガはスピネル型二酸化マンガとほぼ同様のX線回折図を示し、その違いは格子間隔が収縮した事によるわずかなピークシフトがみられる点だけにある。この事から、入型二酸化マンガにおいても元のスピネル型における Mn と O の配位の状態は維持されたままであると考える事ができる。

また、酸処理の条件を変える事によって種々の濃度のリチウムを含有するスピネル型と入型の中間的な結晶構造の二酸化マンガを作成する事が可能である。この中間的結晶構造を有する二酸化マンガについては他の方法によっても作成する事ができる。例としては(1) LiOH と MnO_2 を混合して熱処理を施す方法、(2) δ 型 Mn

なわれる事が考えられる。

(ヘ) 実施例

以下本発明の実施例について詳述する。

実施例1

スピネル型二酸化マンガは、 Mn_2O_3 100gと Li_2CO_3 23.4g($\text{Mn}:\text{Li}=2:1$ のモル比)を混合し 650°C で6時間、 850°C で14時間空気中において熱処理して得た。この試料のX線回折パターンを第1図に示す。第1図の回折パターンはASTMカードNo.35-782の LiMn_2O_4 のデータと一致している。尚、上記熱処理雰囲気については酸化性雰囲気が望ましい。

次いでこのスピネル型二酸化マンガ90重量%に、導電剤としてのアセチレンブラック6重量%及び結着剤としてのフッ素樹脂粉末4重量%を混合して正極合剤とし、この合剤を成型圧5トン/ cm^2 で直径20.0mmに加圧成型した後、更に $200\sim 300^\circ\text{C}$ の温度で真空熱処理して正極とする。この正極の理論容量は50mAhである。

負極は所定厚みのリチウム板を直径20.0mmに打

抜いたものであり、この負極の理論容量は200mAhである。

セパレータはポリプロピレン製微孔性薄膜を用い、電解液にはプロピレンカーボネートとジメトキシエタンとの等体積混合溶媒に過塩素酸リチウムを1M溶解したものを用いて直径24.0mm、高さ3.0mmの電池を作成した。この本発明電池を(A₁)とする。

第6図は電池の半断面図を示し、正極(1)は正極集電体(2)を介して正極缶(3)に電気接続され、又負極(4)は負極集電体(5)を介して負極缶(6)に電気接続されている。そして正負極(1)(4)はセパレータ(7)により隔離され、又正負極缶(3)(6)は絶縁パッキング(8)により電気的接触が阻止されている。

実施例2

実施例1の方法で作成したスピネル型二酸化マンガンを30gを4Nの硫酸中に170時間浸漬した後、2ℓの純水で洗浄して入型二酸化マンガンを作成した。この酸処理によってスピネル型二酸化

そしてこの中間的な結晶構造を有する二酸化マンガンを正極活物質として用いることを除いて他は実施例1と同様の電池を作成した。この本発明電池を(A₂)とする。

実施例4

I.C.No.12の化学二酸化マンガンを87gとLiOH12g(Mn:Li=2:1のモル比)を混合し375°Cで空気中において熱処理した。この時の生成物のX線回折パターンを第4図に示し、第4図よりこの生成物はスピネル型と入型の間間的な結晶構造を有する二酸化マンガンであることがわかる。

そしてこの生成物を正極活物質として用いることを除いて他は実施例1と同様の電池を作成した。この本発明電池を(A₄)とする。

実施例5

1Mの過マンガン酸カリウム溶液500mlに2Nの塩酸1.5ℓを加えて得たδ型二酸化マンガンを1MLiOH溶液に浸漬し周波数約2.45GHzのマイクロ波を溶液が蒸発するまで照射する。この操

マンガンに含まれていたリチウムが完全に取除かれたことを原子吸光分析により確認した。

この入型二酸化マンガンのX線回折パターンを第2図に示す。第2図の回折パターンは第1図の回折パターン(スピネル型二酸化マンガン)とほぼ同様であり、格子の収縮によるピークシフトがみられる点だけが第1図の回折パターンと異なる。

そしてこの入型二酸化マンガンを正極活物質として用いることを除いて他は実施例1と同様の電池を作成した。この本発明電池を(A₂)とする。

実施例3

実施例1の方法で作成したスピネル型二酸化マンガンを0.5Nの硫酸中に100時間浸漬してスピネル型と入型の間間的な結晶構造を有する二酸化マンガンを作成した。この酸処理によってスピネル型二酸化マンガンに含まれていたリチウムのほぼ全量が取除かれたことを原子吸光分析により確認した。

第3図はこの中間的な結晶構造を有する二酸化マンガンの回折パターンを示す。

作を数回繰返した後純水で洗浄し、ついで空気中において200~450°Cの温度で20時間熱処理する。以上の処理によって生成した二酸化マンガン中にはリチウムがドーブされており、スピネル型と入型の間間的な結晶構造を有する。第5図はそのX線回折パターンである。

そして、この中間的な結晶構造を有する二酸化マンガンを正極活物質として用いることを除いて他は実施例1と同様の電池を作成した。この本発明電池を(A₅)とする。

比較例1

I.C.No.12の化学二酸化マンガンを空気中で200~400°Cの温度で熱処理して得たγ-β型二酸化マンガンを正極活物質とし、他は実施例1と同様の電池を作成した。この比較電池を(B₁)とする。

比較例2

リチウムをドーブせず、空気中で200~400°Cの温度で20時間熱処理したδ型二酸化マンガンを正極活物質とし、他は実施例1と同様の電池を作成

した、この比較電池を(B₂)とする。

比較例 3

硫酸マンガン溶液に過マンガン酸カリウムと硝酸カリウムを加えて得た α 型二酸化マンガンを対し、リチウムをドーブせず、空气中で200~400°Cの温度で熱処理したものを正極活物質とし、他は実施例1と同様の電池を作成した。この比較電池を(B₃)とする。

第7図はこれら電池のサイクル特性図を示し、サイクル条件は電池3 mAで4時間放電し、電流3 mAで充電し充電終止電圧4.0 Vとした。

第7図より本発明電池(A₁)(A₂)(A₃)(A₄)(A₅)は比較電池(B₁)(B₂)(B₃)に比してサイクル特性が飛躍的に改善されているのがわかる。

(ト) 発明の効果

上述した如く、非水系二次電池の正極活物質として、3次元チャンネル構造を有し且結晶構造の崩壊が生じ難いスピネル型、入型或いはこれらの中間的な結晶構造を有する二酸化マンガンをを用いることによりこの種電池のサイクル特性を飛躍的

に向上させることができるものであり、その工業的価値は極めて大である。

尚、本発明は実施例で示した非水電解液を用いた二次電池に限定されず、固体電解質を用いた非水系二次電池にも適用しうることは明白である。

4. 図面の簡単な説明

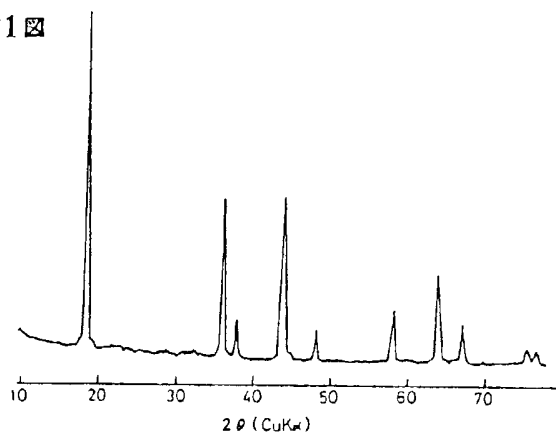
第1図乃至第5図は本発明電池の正極活物質に用いた各種二酸化マンガンのX線回折パターン、第6図は本発明電池の半断面図、第7図は本発明電池と比較電池とのサイクル特性比較図を夫々示す。

(1)…正極、(3)…正極缶、(4)…負極、(6)…負極缶、(7)…セパレータ、(8)…絶縁パッキング、(A₁)(A₂)(A₃)(A₄)(A₅)…本発明電池、(B₁)(B₂)(B₃)…比較電池。

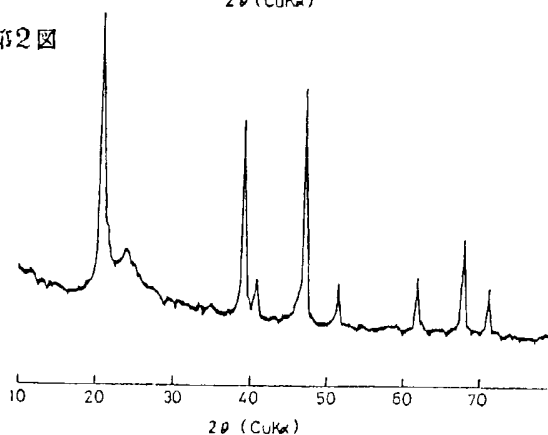
出願人 三洋電機株式会社

代理人 弁理士 西野卓嗣(外1名)

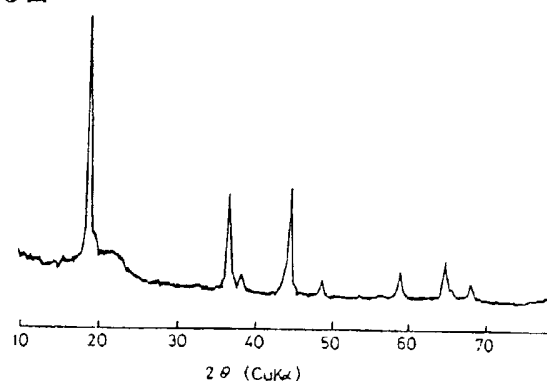
第1図



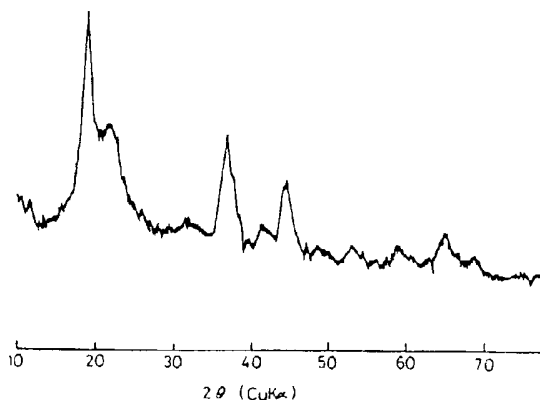
第2図



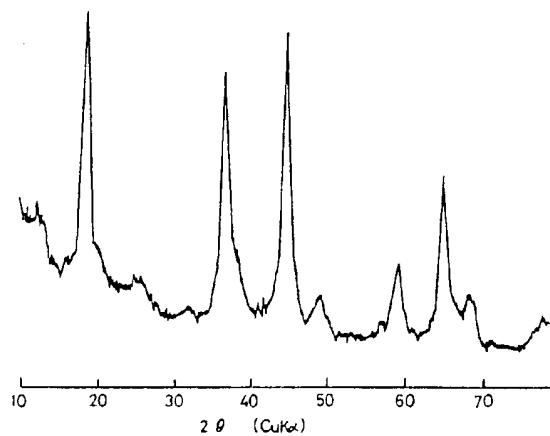
第3図



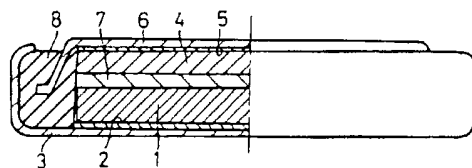
第4図



第5図



第6図



第7図

